



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 40 04 627.3  
22 Anmeldetag: 15. 2. 90  
43 Offenlegungstag: 28. 2. 91

G 01 N 21/71  
G 01 N 35/00  
G 01 J 3/30  
B 29 D 30/00  
// G 02 B 26/10,  
B 23 K 26/00

DE 4004627 A1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

71 Anmelder:  
Fried. Krupp GmbH, 4300 Essen, DE

72 Erfinder:  
Büchel, Manfred, Dr.rer.nat., Dipl.-Phys., 4330  
Mülheim, DE; Lorenzen, Claus-Jürgen, Dr.  
Dipl.-Phys., 4300 Essen, DE

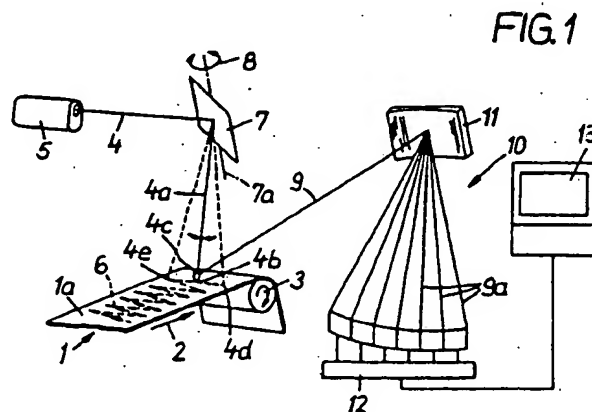
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Bestimmung von Materialeigenschaften polymerer Werkstoffe und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

Es ist bekannt, die Zusammensetzung von Werkstoffen unter Anwendung der Laser-Mikroanalyse on-line zu ermitteln.

Mit der Erfindung wird diese bekannte Vorgehensweise dahingehend weiterentwickelt, daß eine zu untersuchende Oberfläche (1a) durch eine Relativbewegung zwischen ihr und dem Endbereich (4a) des Laserstrahls (4) in Rasterflächen aufgeteilt wird, die jeweils einem Meßpunkt (4b) - gebildet vom Laserstrahl-Brennfleck auf der Oberfläche - zugeordnet sind.

Aufgrund der Informationen, die mehreren nacheinander überprüften Meßpunkten entnehmbar sind, läßt sich ein Konzentrationswerte-Verlauf ausgewählter Elemente/Moleküle gewinnen. Dieser ermöglicht eine Aussage beispielsweise über den Grad der globalen Werkstoffhomogenität (Mischungsgrad) und über den Grad der Dispersion (Grad der Zerkleinerung und Verteilung).



DE 4004627 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung von Materialeigenschaften polymerer Werkstoffe unter Verwendung eines gepulsten, auf die Oberfläche fokussierten Laserstrahls, der in zeitlichen Abständen ein Plasma mit einer für die in diesem enthaltenen Elemente oder Moleküle charakteristische Strahlung erzeugt, wobei diese — in einer Spektraleinheit zeitversetzt spektral zerlegt — in Form von Spektrallinien oder Molekülbändern von einer Detektoreinheit erfaßt wird und aus den Strahlungsintensitäten ausgewählter Elemente/Moleküle anhand zahlenmäßiger Verhältniswerte die zugehörigen Konzentrationswerte ermittelt werden. Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Vorrichtung zur Bestimmung von Materialeigenschaften polymerer Werkstoffe, mit einer gepulsten Lasereinheit zur Erzeugung eines kurzzeitig aufrechterhaltenen Laserstrahls, einer in dessen Achse liegenden ersten optischen Baugruppe bestehend aus einer Linsenanordnung, einem Strahlteiler zur Rückführung der Strahlung des im Laserstrahl-Brennfleck erzeugten Plasmas und einem Umlenkspiegel für die Ausrichtung des Endbereichs des Laserstrahls bezüglich der Oberfläche sowie für die Rückführung der Plasmastrahlung in den Bereich des Strahlteilers, mit einer zweiten optischen Baugruppe mit einem auf den Strahlteiler ausgerichteten Spiegel und einer diesem nachgeschalteten Linsenanordnung, über welche die mittels des Strahlteilers umgelenkte Plasmastrahlung einem Spektrographen nebst Detektoreinheit zur Erfassung der Strahlungsbestandteile zuführbar ist, und mit einem mit der Detektoreinheit verknüpften, als Auswertung dienenden Rechner.

Verfahren der eingangs erwähnten Gattung und zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtungen, die sich auf die Bestimmung der Anteile der Legierungskomponenten in Metallproben beziehen, sind aus der DE-A 1-25 13 266 und der EP-A 2-01 76 625 bekannt.

Der genannte Stand der Technik ermöglicht es allerdings nur, unter Verwendung einer kurzzeitig ausgelösten Laserstrahlung einen Punkt einer Metallprobe hinsichtlich seiner Zusammensetzung spektroskopisch zu analysieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung anzugeben, die es gestatten, aus Element- und Molekülkonzentrationsverteilungsmessungen ableitbare Materialeigenschaften polymerer Werkstoffe — wie Kunststoffe und Gummi — während der Herstellung, Bearbeitung bzw. Prüfung On-line zu bestimmen.

Weiterhin soll die Erfindung es ermöglichen, aus den Konzentrationsverteilungsmessungen insbesondere Aussagen über den Grad der globalen Werkstoffhomogenität (Mischungsgrad) und über den Grad der Dispersion ausgewählter Werkstoffbestandteile (Grad der Zerkleinerung und Verteilung) an der Oberfläche zu erhalten. Aus diesen Informationen können Rückschlüsse über den Aufbau und die Eigenschaften des aus dem Werkstoff gebildeten Gegenstands gezogen werden unter der Voraussetzung, daß die Oberfläche für das gesamte Werkstoffvolumen repräsentativ ist.

Die Erfindung soll vor allem bei der Überwachung des Herstellvorgangs von Gummimischungen als Halbzeug beispielsweise für Fahrzeugreifen zur Anwendung kommen; dabei stellen die globale Werkstoffhomogenität und die Dispersion von Werkstoffbestandteilen entscheidende Qualitätsmerkmale dar.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Der der Erfindung zugrundeliegende Lösungsgedanke besteht dabei darin, durch eine Relativbewegung zwischen der Oberfläche (die fest oder zähflüssig sein kann) und dem Endbereich des fokussierten Laserstrahls die Oberfläche in Rasterflächen zu unterteilen und einen flächenhaften Konzentrationswerte-Verlauf ausgewählter Elemente oder Moleküle dadurch zu ermitteln, daß in jeder Rasterfläche mittels des Laserstrahls jeweils ein Plasma gezündet und unmittelbar anschließend, also vor Auslösen des nächsten Laserstrahls, das Spektrum der vom Plasma ausgehenden Strahlung ausgewertet wird. Der Konzentrationswerte-Verlauf ergibt sich dabei daraus, daß die Konzentrationswerte gespeichert werden, die mehreren nacheinander überprüften, vom Laserstrahl-Brennfleck gebildeten Meßpunkten innerhalb der betreffenden Rasterflächen zugeordnet sind.

Als ausgewählte Elemente bzw. Moleküle sind dabei diejenigen anzusehen, die charakteristisch sind für bestimmte Bestandteile des zu untersuchenden Werkstoffs und die dementsprechend aufgrund des ermittelten Konzentrationswerte-Verlaufs Aussagen über den Mischungsgrad und den Grad der Dispersion zulassen. Im Falle von Gummimischungen für Fahrzeugreifen handelt es sich bei den Elementen, die den Gummi-Bestandteilen eindeutig zugeordnet werden können, insbesondere um Ca, Co, S, Si und Zn. Weitere wichtige Elemente sind C, N, H und O.

Um Aussagen über den Grad der globalen Werkstoffhomogenität und über den Grad der Dispersion zu erhalten, wird die Überprüfung der Meßpunkte der einzelnen Rasterflächen in mehreren zeitlich aufeinanderfolgenden Abstufungen derart ausgeführt, daß auf einen gleichgroß bemessenen Teil der Oberfläche während eines Zeitabschnitts eine wesentlich größere Anzahl Meßpunkte entfällt als während eines anderen Zeitabschnitts. Je nachdem, ob der Grad der globalen Werkstoffhomogenität oder der Grad der Dispersion an der Oberfläche überprüft werden soll, ist der gegenseitige Abstand der den Rasterflächen zugeordneten Meßpunkte verhältnismäßig groß oder verhältnismäßig klein. Dieser Unterschied ergibt sich daraus, daß die Überprüfung des Dispersionsgrades darauf zielt, eine Aussage über feine, kleinflächige Bestandteile wie beispielsweise Salzkristalle zu gewinnen.

Eine vorteilhafte Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche während der Meßvorgänge in Richtung ihrer Längserstreckung bewegt und der Endbereich der gedachten Laserstrahlachse in der Weise verschoben wird, daß der Laserstrahl-Brennfleck bezüglich der Oberfläche eine Querbewegung ausführt (Anspruch 2). Die genannten Bewegungsvorgänge im Zusammenwirken mit einer angepaßten Auslösefrequenz des Laserstrahls haben zur Folge, daß die Oberfläche in der bereits beschriebenen Weise mittels des jeweils kurzzeitig ausgelösten Laserpuls abgetastet wird: Dessen jeweils ein Plasma erzeugender Brennfleck wandert dabei in mehr oder weniger großen Schritten über die Breite der Oberfläche.

Die Querbewegung bezüglich der Oberfläche kann in einfacher Weise dadurch hervorgerufen werden, daß der Laserstrahl mit zumindest einem Teil der zugehörigen optischen Einrichtungen hin- und herbewegt wird. Das Verfahren kann jedoch insbesondere auch in der Weise ausgeführt werden, daß der Endbereich der gedachten Laserstrahlachse durch Schwenken eines Um-

lenkspiegels bezüglich der Oberfläche verschoben wird (Anspruch 3). Der Umlenkspiegel wird dabei zweckmäßig in der Weise angetrieben, daß er zwischen zwei Endstellungen eine fortlaufende Schwenkbewegung ausführt. Diese hat zur Folge, daß der in zeitlichen Abständen ausgelöste Laserpuls unter Einwirkung des in-

zwischen weiter bewegten Umlenkspiegels jeweils an einer anderen Stelle auf die Oberfläche auftrifft. Die Verschiebung des Endbereichs der gedachten Laserstrahlachse und/oder die Auslösefrequenz des Laserpulses kann bzw. können insbesondere derart bemessen sein, daß jedem Meßpunkt jeweils während eines Zeitabschnitts entweder zumindest im Rahmen einer Grobüberprüfung eine Rasterfläche in der Größenordnung von zumindest mehreren Quadratzentimetern oder im Rahmen einer Feinstüberprüfung von allenfalls wenigen Quadratmillimetern zugeordnet ist (Anspruch 4). Die Grobüberprüfung dient dabei dazu, über den ermittelten Konzentrationswerte-Verlauf eine Aussage über die globale Werkstoffhomogenität zu gewinnen; die Feinstüberprüfung soll demgegenüber eine Aussage über den Grad der Dispersion ermöglichen. Vorzugsweise wird das Verfahren in der Weise ausgeführt, daß die Rasterflächen während der Grobüberprüfung höchsten  $10 \times 10$  Quadratzentimeter und während der Feinstüberprüfung höchstens  $3 \times 3$  Quadratmillimeter betragen (Anspruch 5).

Das Verfahren kann in der Weise weiter ausgestaltet sein, daß jedem Meßpunkt während zumindest eines Zeitabschnitts im Rahmen einer Feinstüberprüfung eine Rasterfläche zugeordnet ist, deren Größe zwischen derjenigen bei der Grob- und Feinstüberprüfung liegt (Anspruch 6). Aus dem im Rahmen der Feinstüberprüfung ermittelten Konzentrationswerte-Verlauf läßt sich eine genauere Aussage darüber gewinnen, welche Werkstoffhomogenität in dem betreffenden Teil der Oberfläche — und damit im betreffenden Gegenstand — vorliegt.

Vorzugsweise beträgt die Größe der Rasterflächen während der Feinstüberprüfung höchstens  $3 \times 3$  Quadratzentimeter (Anspruch 7).

Beispielsweise ist bei der Grobüberprüfung (Größe der Rasterflächen: Etwa  $8 \times 8 \text{ cm}^2$ ) für die Laufeigenschaften eines Fahrzeugreifens von Interesse, in welchem Teil einer Charge (Anfang, Mitte bzw. Ende) ZnO stärker konzentriert ist. Im Rahmen einer Feinstüberprüfung (Größe der Rasterflächen: Etwa  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ) wird zum Beispiel die räumliche Verteilung von Schwefel gemessen, da diese den polymeren Vernetzungsgrad der vulkanisierten Gummimischung beeinflusst.

Mittels einer Feinstüberprüfung (Größe der Rasterflächen: Etwa  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ) läßt sich überprüfen, ob beispielsweise nichtdispersierte Co-Salzkristalle vorhanden sind.

Im Normalfall wird es ausreichend sein, lediglich stichprobenartig eine Feinst- und/oder Feinstüberprüfung vorzunehmen. Das Verfahren wird daher vorzugsweise in der Weise ausgeführt, daß die Grobüberprüfung allenfalls wenige Male von einer Feinst- und/oder Feinstüberprüfung unterbrochen wird (Anspruch 8).

Bei einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird der während eines vorgegebenen Zeitabschnitts ermittelte Verlauf der Konzentrationswerte durch Vergleich daraufhin überprüft, ob er innerhalb der durch einen Soll-Verlauf der Konzentrationswerte vorgegebenen Grenzwerte liegt (Anspruch 9). Unter den zuvor genannten Umständen sind im Rahmen der Grob-, Fein- und Feinstüberprüfung Abweichungen ei-

nes ermittelten Konzentrationswertes vom Sollwert in Höhe von  $\pm 5\%$  beispielsweise für ZnO bzw.  $\pm 10\%$  beispielsweise für S bzw.  $\pm 50\%$  beispielsweise für Co-Salzkristalle als kennzeichnend anzusehen. Die Erfindung ermöglicht es somit, die Ausschußrate und den Aufwand für die Qualitätskontrolle herabzusetzen bzw. durch Fortfall von Nachmischungen die Produktivität zu erhöhen.

Durch Abspeicherung abgestufter Grenzwerte für den Soll-Verlauf der Konzentrationswerte kann das Verfahren auch in der Weise vorteilhaft weiter entwickelt werden, daß durch Vergleich mit dem ermittelten Konzentrationswerte-Verlauf unmittelbar Angaben über konkrete — beispielsweise physikalische, chemische — Werkstoffeigenschaften gewonnen werden. Dies setzt selbstverständlich voraus, daß die dem Soll-Verlauf der Konzentrationswerte entsprechenden Werkstoffeigenschaften bekannt sind.

Die Aufteilung der Oberfläche in Rasterflächen läßt sich in einfacher Weise dadurch herbeiführen, daß der Endbereich der gedachten Laserstrahlachse schrittweise verschoben wird (Anspruch 10).

Die zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung ist gemäß Anspruch 11 ausgebildet. Ihre wesentlichen Merkmale bestehen darin, daß der Endbereich der gedachten Laserstrahlachse bezüglich der in Richtung ihrer Längserstreckung antreibbaren Oberfläche derart verschiebbar ist, daß diese über jeweils einen zugehörigen, vom Laserstrahl-Brennfleck gebildeten Meßpunkt in nebeneinanderliegende Rasterflächen unterteilt wird; daß die Pulsfrequenz der Lasereinheit und/oder Verschiebung des Meßpunktes derart veränderbar ist bzw. sind, daß einerseits das im Meßpunkt erzeugte Plasma vor Auslösen des nächsten Laserstrahls ausgewertet wird und die sich ergebenden Konzentrationswerte im Rechner gespeichert werden und daß andererseits die Anzahl der auf einen Oberflächenteil entfallenden Meßpunkte in mehreren Abstufungen einstellbar ist; und daß mittels des Rechners aus den Konzentrationswerten, die mehreren nebeneinanderliegenden Rasterflächen zugeordnet sind, der Konzentrationswerte-Verlauf über zumindest einen Teil der Oberfläche ermittelbar ist.

Bei einer Weiterbildung der Vorrichtung sind die einen Soll-Verlauf beschreibenden Konzentrationswerte im Rechner gespeichert; durch Vergleich mit dem ermittelten Verlauf der Konzentrationswerte ist feststellbar, ob dieser mit dem Soll-Verlauf übereinstimmt (Anspruch 12).

Die Unterteilung der Oberfläche in nebeneinanderliegende Rasterflächen läßt sich dadurch ermöglichen, daß die erste optische Baugruppe zur Fokussierung und Umlenkung des Laserstrahls und der Plasma-Strahlung sowie der Spiegel und zumindest ein Teil der Linsenanordnung der zweiten optischen Baugruppe zur Fokussierung und Umlenkung der Plasma-Strahlung gemeinsam in einem Gehäuse angeordnet sind, welches auf der der Lasereinheit, dem Spektrographen und der Oberfläche zugewandten Seite Öffnungen aufweist und parallel zur Oberfläche zumindest quer zu deren Längserstreckung hin- und herverfahrbar ist (Anspruch 13). Mit der Bewegung des Gehäuses verschiebt sich auch der von der ersten optischen Baugruppe ausgehende Endbereich des Laserstrahls und dementsprechend der den Meßpunkt bildende Laserstrahl-Brennfleck auf der Oberfläche. Zweckmäßigerweise führt das Gehäuse zwischen seinen beiden Umkehrpunkten eine fortlaufende Bewegung aus, während der die Lasereinheit in

zeitlich vorgegebenen Abständen und mit zeitlich vorgegebener Dauer gezündet wird. Aus der Relativbewegung des Gehäuses bezüglich der Oberfläche und der Pulsfrequenz der Lasereinheit ergibt sich der gegenseitige Abstand der Meßpunkte und die Größe der diesen zugeordneten Rasterflächen.

Um die Gefahr einer Beeinträchtigung bzw. Verfälschung der Meßergebnisse zu vermindern, ist das Gehäuse zumindest während des Meßvorgangs mit unter geringem Überdruck stehendem Inertgas gefüllt (Anspruch 14).

Aus diesem Grunde wird weiterhin eine Ausgestaltung vorgeschlagen, bei welcher die Öffnung für den Laserstrahl und die vom Plasma erzeugte Strahlung der Oberfläche in geringer Entfernung gegenüberliegt (Anspruch 15). Dies läßt sich insbesondere dadurch erreichen, daß die Öffnung den Endpunkt eines Rohrabchnitts darstellt, dessen Querschnitt vorzugsweise in Richtung auf die Oberfläche abnimmt. Unter der Führungswirkung des Rohrabchnitts gelangt das ggf. zugeführte Inertgas auch in den Bereich des Laserstrahl-Brennflecks und schirmt somit den jeweiligen Meßpunkt weitgehend gegen die Umgebung ab. Falls die Vorrichtung in der zuvor beschriebenen Weise mit einem beweglichen Gehäuse ausgestattet ist, können die Lasereinheit, der Spektrograph und die diesem benachbarte Fokussierlinse der zweiten optischen Baugruppe bezüglich des Gehäuses ortsfest angeordnet sein (Anspruch 16).

Die Unterteilung der Oberfläche in Rasterflächen läßt sich jedoch auch dadurch verwirklichen, daß der Umlenkspiegel um eine Schwenkachse hin- und herbewegbar ist, die parallel zur Längserstreckung der Oberfläche ausgerichtet und bezüglich des Strahlteilers ortsfest gehalten ist (Anspruch 17). Zweckmäßigerweise führt der Umlenkspiegel zwischen seinen beiden Endstellungen eine fortlaufende Schwenkbewegung aus mit der Folge, daß der Brennfleck des in zeitlichen Abständen ausgelösten Laserpulses schrittweise an der Oberfläche entlang wandert. Der mit der Verwendung eines schwenkbaren Umlenkspiegels erzielte Vorteil besteht insbesondere auch darin, daß sich die optischen Einrichtungen zur Fokussierung und Umlenkung des Laserstrahls sowie der Plasma-Strahlung in einem Gehäuse unterbringen und somit durch Beaufschlagung mit einem Inertgas gegen die Umgebung abschirmen lassen.

Die mit einem schwenkbaren Umlenkspiegel ausgestattete Ausführungsform kann dadurch vorteilhaft weitergebildet sein, daß die Linsenanordnung der ersten optischen Baugruppe hinsichtlich ihrer Lage selbsttätig an die sich mit der Umlenkspiegelbewegung ändernden geometrischen Verhältnisse anpaßbar ist (Anspruch 18).

Zur Abschirmung des Bereichs, in dem sich der Laserstrahl-Brennfleck befindet und das Plasma erzeugt wird, kann auch eine Inertgaszuführung Verwendung finden, mittels welcher an der Oberfläche zumindest in dem genannten Bereich ein die Umgebungsluft verdrängender Gasvorhang herstellbar ist (Anspruch 19).

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung im einzelnen erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 in Form einer Prinzipskizze die Wirkungsweise des Verfahrens und den grundsätzlichen Aufbau der zu dessen Durchführung geeigneten Vorrichtung,

Fig. 2 schematisiert den Aufbau einer Vorrichtung mit einem verfahrbaren Gehäuse, welches im wesentlichen die optischen Baugruppen zur Fokussierung und Umlenkung des Laserstrahls bzw. der Plasma-Strahlung

aufnimmt,

Fig. 3 schematisiert den Aufbau einer Vorrichtung mit einem schwenkbaren Umlenkspiegel, über den die Lage des Laserstrahls bezüglich der zu untersuchenden Oberfläche veränderbar ist,

Fig. 4 den an dreißig Meßpunkten ermittelten Intensitätswerte-Verlauf zweier Zink-Spektrallinien (Zn I—330,3 nm bzw. Zn I—334,6 nm) einer sehr ungleichmäßig durchmischten Kautschukprobe und

Fig. 5 den aufgrund der Auswertung von Fig. 4 ermittelten Verlauf der Zn-Konzentrationswerte.

In dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel wird ein sogenanntes Gummi-Fell 1 überprüft, welches in Gestalt einer 1 m breiten und 10 mm starken Bahn den nicht dargestellten Extruder einer Gummimischanlage mit einer Geschwindigkeit von 20 m/min. in Richtung des Pfeiles 2 verläßt und sich an einer Umlentrommel 3 abstützt.

Derartige Gummi-Felle, die als Halbzeug für die Herstellung von Fahrzeugreifen zur Anwendung kommen, setzen sich im allgemeinen aus folgenden Bestandteilen zusammen:

- Ruß (Kohlenstoff): 40 bis 80%
- ZnO: 1 bis 10%
- Stearinsäure: 0 bis 4%
- Silikat: 0 bis 20%
- Schwefel: 0 bis 6%
- Plastiziermittel: 0 bis 40%
- andere Bestandteile (beispielsweise Co-Salze, Antioxidiermittel usw.): 1 bis 10%

Wichtige, den genannten Bestandteilen eindeutig zugeordnete Elemente sind S, Zn, Ca, Si und Co; weitere derartige, in fast allen Bestandteilen vorkommende Elemente sind N, H, O und C, wobei Kohlenstoff das am häufigsten vorkommende Matrixelement darstellt. Aus dem Vorliegen beispielsweise dieser Elemente können also Rückschlüsse darüber gezogen werden, in welcher Weise sich das zu überprüfende Gummi-Fell aus den oben angesprochenen Bestandteilen zusammensetzt.

Der Grundgedanke der Erfindung besteht darin, den Endbereich 4a des von einer gepulsten Lasereinheit 5 ausgesandten Laserstrahls 4 in der Weise bezüglich des Gummi-Fells zu verschieben, daß dessen Oberfläche 1a in nebeneinanderliegende Rasterflächen unterteilt wird, in denen jeweils ein vom Laserstrahl-Brennfleck gebildeter Meßpunkt 4b liegt (Fig. 1). Die Verschiebung des Endbereichs 4a quer zur Längserstreckung des Gummi-Fells 1 — angedeutet durch eine gestrichelte Zick-Zacklinie 6 — wird dabei durch einen Umlenkspiegel 7 ausgelöst; dieser führt eine Schwenkbewegung in Richtung des Doppelpfeiles 8 um eine Schwenkachse 7a aus.

Das im Meßpunkt entstehende Plasma 4c erzeugt eine für die in diesem enthaltenen Elemente oder Moleküle charakteristische Strahlung 9, die in noch zu beschreibender Weise einem Spektrographen 10 zugeführt wird. In diesem wird die Plasmastrahlung mittels eines Gitters 11 spektral zerlegt und in Form einzelner Spektrallinien 9a (oder eventuell in Form molekularer Bänder) zeitversetzt von einer als Diodenzeile ausgebildeten Detektoreinheit 12 erfaßt. Das digitalisierte Spektrum wird dann an einen der Speicherung und Auswertung dienenden Rechner 13 weitergeleitet.

Die mit der Erfindung vorgeschlagene Neuerung besteht dabei darin, die aus der Plasma-Strahlung mehrerer nacheinander überprüfter Meßpunkte 4b abgeleiteten Konzentrationswerte ausgewählter Elemente (die

Rückschlüsse auf die Bestandteile der Oberfläche 1a zulassen) zu speichern und daraus den flächenhaften Verlauf der Konzentrationswerte über den betreffenden Teil der Oberfläche zu ermitteln.

Abhängig von der Drehgeschwindigkeit des Spiegels 7 und der Pulsfrequenz der Lasereinheit 5 lassen sich auf einem vorgegebenen Teil der Oberfläche 1a — beispielsweise zwischen den beiden Umkehrpunkten 4d und 4e — unterschiedlich viele Meßpunkte 4b überprüfen, denen eine entsprechend unterschiedliche Anzahl Rasterflächen zugeordnet ist. Beispielsweise können die Verfahrensbedingungen zur Durchführung einer Grobüberprüfung der Oberfläche 1a in der Weise eingestellt sein, daß die den nebeneinanderliegenden Meßpunkten 4b zugeordneten Rasterflächen eine Größenordnung zwischen  $5 \times 5$  und  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  — beispielsweise  $8 \times 8 \text{ cm}^2$  bei der Grobüberprüfung der ZnO-Verteilung — aufweisen; aus dem dabei ermittelten Konzentrationswerte-Verlauf läßt sich eine Aussage über den Grad der globalen Werkstoffhomogenität (Mischungsgrad) gewinnen. Die Grobüberprüfung kann kurzzeitig durch eine Feinstüberprüfung unterbrochen werden, bei welcher den Meßpunkten jeweils eine Rasterfläche von beispielsweise  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  zugeordnet ist. Diese Feinstüberprüfung führt zu einer Aussage über den Grad der Dispersion (Grad der Zerkleinerung und Verteilung) ausgewählter Werkstoffbestandteile; beispielsweise kann anhand des Konzentrationswerte-Verlaufs festgestellt werden, ob in der Oberfläche 1a nicht dispergierte Co-Salzkristalle vorhanden sind. Erforderlichenfalls kann auch eine Feinüberprüfung vorgenommen werden, bei welcher den einzelnen Meßpunkten Rasterflächen mit einer Größenordnung zwischen derjenigen der Grob- und Feinstüberprüfung zugeordnet sind. Die Größe dieser Rasterflächen beträgt beispielsweise bei der Feinüberprüfung der Schwefelverteilung  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ .

Bei der Ausführungsform gemäß Fig. 2 wird die Oberfläche 1a des Gummi-Fells 1 zur Ermittlung des interessierenden Konzentrationswerte-Verlaufs dadurch in nebeneinanderliegende Rasterflächen aufgeteilt, daß der Endbereich 4a des Laserstrahls 4 während der Meßvorgänge in Richtung des Doppelpfeils 14, d. h. in x-Richtung hin- und herverschieben wird; währenddessen führt das Gummi-Fell 1 eine fortlaufende Bewegung in z-Richtung, also senkrecht zur Zeichenebene, aus. Aus dem gegenseitigen Abstand der von den Laserstrahl-Brennflecken gebildeten Meßpunkte 4b, von denen einige beispielhaft angedeutet sind, ergibt sich die Größe der zugehörigen, nebeneinanderliegenden Rasterflächen.

Der in einstellbaren Zeitabständen, d. h. mit veränderbarer Pulsfrequenz, aus der Lasereinheit 5 austretende Laserstrahl 4 wird unter Einwirkung einer ersten optischen Baugruppe 15 fokussiert und so umgelenkt, daß sein der Oberfläche 1a zugewandter Endbereich 4a im Meßpunkt 4b das Plasma 4c erzeugt. Die genannte optische Baugruppe besteht — in der Reihenfolge von der Lasereinheit 5 aus betrachtet — aus einer Fokussierlinse 16, einem schräggestellten dichroitischen Strahlteiler 17 und einem Umlenkspiegel 18.

Die von dem heißen Plasma 4c ausgesandte Strahlung 9 gelangt über den Umlenkspiegel und den Strahlteiler in den Bereich einer zweiten optischen Baugruppe 19. Diese setzt sich aus einem auf den Strahlteiler 17 ausgerichteten Spiegel 20 und einer Linsenanordnung mit zwei Fokussierlinsen 21, 23 zusammen; diese liegen in der Nähe des Spiegels 20 bzw. der Eintrittsöffnung 10a in den Spektrographen 10. Die beiden optischen Bau-

gruppen 15 und 19 dienen also dazu, einerseits den Laserstrahl 4 in Gestalt seines Endbereichs 4a auf der Oberfläche 1a zu fokussieren und andererseits die vom Plasma 4c ausgehende Strahlung 9 parallel zum Laserstrahl 4 dem Spektrographen 10 zuzuführen, in dem die Strahlung in der bereits erwähnten Weise spektral zerlegt wird, und zwar zeitversetzt zur Auslösung des Laserpulses 4.

Die Teile 16 bis 18, 20 und 21 sind relativ zueinander unbeweglich in einem Gehäuse 22 angeordnet; dieses ist zur Erzeugung der Meßpunkte 4b (im Normalfall ohne Veränderung seiner Höhenlage in y-Richtung) in Richtung des Doppelpfeils 14 hin- und herverfahrbar gehalten.

Auf der der Lasereinheit 5, dem Spektrographen 10 und der Oberfläche 1a zugewandten Seite weist das Gehäuse 22 im Bereich des Laserstrahls 4, der Strahlung 9 bzw. des Laserstrahl-Endbereichs 4a Öffnungen 22a, 22b bzw. 22c auf. Die letztgenannte Öffnung bildet dabei den Austrittsquerschnitt eines vom Gehäuse ausgehenden Rohrabschnitts 22d, der sich in Richtung auf die Oberfläche 1a konisch verjüngt, also einen in dieser Richtung abnehmenden Querschnitt aufweist. Der Rohrabschnitt weist einen Zuführstutzen 22e auf, über den zumindest während der Meßvorgänge unter leichtem Überdruck stehendes Inertgas (beispielsweise Argon) einerseits in das Gehäuse 22 eingeleitet und andererseits dem Bereich des jeweiligen Meßpunktes 4b zugeführt werden kann. Das Inertgas dient dazu, die im Gehäuse 22 und im Rohrabschnitt 22d befindliche Luft zu verdrängen und die Erzeugung eines für die Spektralanalyse optimalen Plasmas sicherzustellen. Die Öffnung 22c liegt dementsprechend mit geringem Abstand oberhalb der Oberfläche 1a.

Unter den im Zusammenhang mit Fig. 1 erläuterten Verfahrensbedingungen sowie bei einer Pulsfrequenz von 50 Laserimpulsen/sec. und einer Geschwindigkeit des Gehäuses 22 von vier m/sec. in x-Richtung repräsentiert jeder Meßpunkt 4b im Laserstrahl-Brennfleck ein  $8,1 \times 8,1 \text{ cm}^2$  großes Rasterelement. Aus dem anhand mehrerer nebeneinanderliegender Meßpunkte 4b ermittelten Konzentrationswerte-Verlauf läßt sich eine Aussage über den Grad der globalen Werkstoffhomogenität ableiten, aus der ggf. weitergehende Angaben beispielsweise über physikalische Eigenschaften des untersuchten Werkstoffs gewonnen werden können.

Mittels des Spektrographen 10 und der zugehörigen Detektoreinheit 12 (vgl. Fig. 1) wird die je Rasterfläche erzeugte Plasmastrahlung zeitverzögert analysiert. Nach Auslösen eines Laserstrahls wird nach einer Verzögerungszeit von mindestens  $1 \mu\text{s}$  die Detektoreinheit für mindestens  $5 \mu\text{s}$  belichtet.

Während der sich daraus ergebenden Gesamtmeßdauer von  $6 \mu\text{s}$  bewegt sich das Gehäuse 22 lediglich um  $24 \mu\text{m}$ ; Resultierende Versetzungen optischer Abbildungen sind demnach vernachlässigbar.

Vorzugsweise ist der Spektrograph 10 bezüglich seiner Lineardispersion und seines Auflösungsvermögens derart ausgebildet, daß die Spektrallinien aller nachzuweisenden Elemente interferenzfrei im erfaßten Spektralbereich enthalten sind und so eine Simultananalyse möglich wird. Die Analysegenauigkeit läßt sich dabei dadurch erhöhen, daß die bekannte Methode der internen Standardisierung angewandt wird, d. h. es erfolgt jeweils eine Relativmessung gegen eine Spektrallinie der Werkstoffmatrix, wobei im vorliegenden Fall als interner Standard Kohlenstoff (Hauptbestandteil der Werkstoffmatrix: Ruß) in Betracht kommt.



Die gemessenen, den einzelnen Meßpunkten 4b zugeordneten Strahlungsintensitäten werden mittels des Rechners in absolute oder relative Konzentrationswerte der ausgewählten Elemente umgerechnet, gespeichert und zur Ermittlung des bereits erwähnten Konzentrationswerte-Verlaufs herangezogen.

Die Lasereinheit 5 ist in dem dargestellten Ausführungsbeispiel ebenfalls mit dem Rechner 13 verknüpft; ihre vom Rechner hervorgerufene Pulsfrequenz kann über diesen an unterschiedliche Verfahrensbedingungen angepaßt werden.

Bei der Ausführungsform gemäß Fig. 3 läßt sich der Endbereich 4a der gedachten Laserstrahlachse 4d dadurch bezüglich der zu überprüfenden Oberfläche 1a in x-Richtung hin- und herschieben, daß der Umlenkspiegel 7 (vgl. dazu Fig. 1) um eine in z-Richtung liegende Schwenkachse 7a im Sinne des Doppelpfeils 8 angetrieben wird. Die mit Rücksicht auf die übrigen Verfahrensbedingungen erforderliche Winkelgeschwindigkeit von zirka 480°/sec. ist dabei ohne weiteres erreichbar.

Da während der Schwenkbewegung des Umlenkspiegels 7 zwischen diesem und der Oberfläche 1a Abstandsänderungen auftreten, ist das Linsensystem 16 zweckmäßig als dynamische Fokussierung ausgebildet. Abweichend von der zuvor beschriebenen Ausführungsform besteht die zweite optische Baugruppe 19, mittels welcher die Plasma-Strahlung 9 dem Spektrographen 10 zugeführt wird, lediglich aus dem Spiegel 20 und der Linse 23.

Der sich aus der Verwendung des schwenkbaren Umlenkspiegels 7 ergebende Vorteil besteht darin, daß die optischen Baugruppen 15 und 19 in einem ortsfesten Gehäuse untergebracht werden können, welches auch gegen die Teile 5 und 10 abgedichtet ist und in einfacher Weise mit einem unter geringem Überdruck stehenden Inertgas gefüllt werden kann. Das Gehäuse muß allerdings an seiner der Oberfläche 1a zugewandten Unterseite eine Öffnung aufweisen, welche unter Berücksichtigung des Bewegungsbereichs der gedachten Laserstrahlachse 4d den Durchtritt des Laserstrahls und der vom Plasma ausgehenden Strahlung 9 zuläßt.

Um den Bereich der jeweiligen Meßpunkte 4b gegen die Umgebung abschirmen zu können, ist eine Inertgaszuführung in Form eines Düsenrohres 24 vorgesehen; dieses wird von einer Inertgasquelle 25 aus beispielsweise mit Argon beschickt.

Die im einzelnen nicht dargestellten Düsenbohrungen des Düsenrohres 24 sind derart bemessen und angeordnet, daß sich an der Oberfläche 1a ein die Umgebungsluft verdrängender Gasvorhang 26 herstellen und aufrechterhalten läßt.

Das Düsenrohr 24 nebst Inertgasquelle 25 kann ebenso wie die optischen Baugruppen 15, 19 und die Teile 5, 10, 13 ortsfest angeordnet sein. Die für die Erzeugung der einzelnen Meßpunkte 4b erforderlichen Bewegungsvorgänge werden also lediglich durch den Umlenkspiegel 7 und das Gummi-Fell 1 hervorgerufen.

Selbstverständlich muß die Pulsfrequenz der Lasereinheit 5 dabei an die genannten Bewegungsvorgänge angepaßt sein.

Bedingt durch die bereits erwähnten Abstandsänderungen zwischen dem sich bewegenden Umlenkspiegel 7 und der Oberfläche 1a wird auch die Abbildung der Plasma-Strahlung 9 an der Eintrittsöffnung 10a des Spektrographen 10 bei feststehender Linse 23 zeitweilig unscharf. Die mit dieser Unschärfe verbundene Abnahme der Strahlungsintensität an der Detektoreinheit 12 (vgl. dazu Fig. 1) ist jedoch hinnehmbar und läßt sich

durch Anwendung der bereits angesprochenen internen Standardisierung kompensieren.

Bei den dargestellten Ausführungsformen führen das Gehäuse 22 bzw. der Umlenkspiegel 7 zwischen den in Frage kommenden Umkehrpunkten vorzugsweise eine fortlaufende Bewegung aus, d. h. die schrittweise Verschiebung des Endbereichs 4a der gedachten Laserstrahlachse 4d wird durch den lediglich in zeitlichen Abständen kurzzeitig ausgelösten Laserpuls 4 hervorgerufen.

Abhängig von den Verfahrensbedingungen und Einsatzverhältnissen ist es jedoch auch denkbar, die Aufteilung der Oberfläche 1a unmittelbar durch eine schrittweise Verschiebung des Laserstrahl-Endbereichs 4a herbeizuführen.

Fig. 4 zeigt — aufgetragen über der Wellenlänge WL in Nanometern und in z-Richtung — die Verteilung der normierten Intensität  $I_N$  (in Zähleinheiten/Counts) Spektren einer mit ZnO sehr ungleichmäßig durchmischten Kautschukprobe im Wellenlängenbereich zwischen 329 und 337 nm. Aufgenommen wurden zwei Spektrallinien des Elements Zink — Zn I/330,3 nm bzw. Zn I/334,6 nm — längs eines Kautschukstreifens an dreißig Meßpunkten; der Kautschukstreifen wurde dabei mittels einer Linearverstelleinheit unter dem ortsfesten Laserstrahl jeweils um 1 cm in z-Richtung weiterbewegt.

Zur Erzeugung des in eine Argonatmosphäre eingebetteten Plasmas an der Oberfläche des Kautschukstreifens kam ein auf einen Brennfleck-Durchmesser von 0,5 mm fokussierter, gepulster Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 1064 nm, einer Pulslänge von 8 ns und einer Pulsenergie von 300 mJ zum Einsatz. Das Spektrum der Plasmastrahlung wurde jeweils 1 µs nach dem Laserpuls mit einer Belichtungszeit von 10 µs detektiert, wobei die Zuführung zum Spektrographen über einen Quarz-Lichtwellenleiter erfolgte.

Die Intensität der Spektren wurde auf die Intensität der Kohlenstofflinie C I 247,9 nm normiert, die in Fig. 4 nicht dargestellt ist. Der zu untersuchende Kautschukstreifen enthielt 78% Kohlenstoff (Ruß), der eine für eine interne Standardisierung ausreichend homogene Verteilung aufwies.

Anhand der aus Fig. 4 ersichtlichen Meßergebnisse läßt sich der Verlauf der absoluten Zink-Konzentrationswerte (ermittelt an dreißig Meßpunkten längs einer 30 cm langen Meßspur auf der Oberfläche des Kautschukstreifens) — wie in Fig. 5 dargestellt — ermitteln. Die Schwankung der Zink-Konzentrationswerte ist dabei erheblich und spiegelt den sehr niedrigen Mischungsgrad von ZnO im Kautschukstreifen wider.

Der Sollwert SW (bei einem Mischungsgrad von 100% liegt bei 2,9%, die zulässige Schwankungsbreite  $\Delta SW$  bei  $\pm 5\%$  vom Sollwert (d. h. der Zulässigkeitsbereich beträgt 2,900%  $\pm 0,145\%$  absolute Zink-Konzentration).

Da die sich ergebende Meßkurve (aufgetragen ist die in Prozenten angegebene absolute Zn-Konzentration über der z-Richtung in cm) Werte aufweist, die zu einem erheblichen Teil weit außerhalb des schraffiert angeordneten Zulässigkeitsbereiches liegen, genügt der überprüfte Kautschukstreifen den diesbezüglichen Anforderungen nicht. Dies hat zur Folge, daß die Herstellung der Kautschuk-Charge, deren Bestandteil der überprüfte Kautschukstreifen bildet, möglichst umgehend unterbrochen und eine Neumischung mit dem Ziel durchgeführt werden muß, die Schwankung der Zink-Konzentrationswerte auf die zulässige Schwankungs-

breite herabzusetzen.

Der mit der Erfindung erzielte Vorteil besteht insbesondere darin, daß sich — erforderlichenfalls mit unterschiedlicher Feinheit — on-line ein flächenhaft ausgebildeter Konzentrationswerte-Verlauf gewinnen läßt, aus dem mit vernachlässigbarer Zeitverzögerung, also quasi-simultan, eine Aussage über wesentliche Qualitätsmerkmale (Mischungsgrad, Dispersionsgrad) und weitergehend über bestimmte (beispielsweise physikalische, chemische, rheologische) Werkstoffeigenschaften gewonnen und erkennbar gemacht werden kann.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung von Materialeigenschaften polymerer Werkstoffe unter Verwendung eines gepulsten, auf die Oberfläche fokussierten Laserstrahls, der in zeitlichen Abständen ein Plasma mit einer für die in diesem enthaltenen Elemente oder Moleküle charakteristische Strahlung erzeugt, wobei diese — in einer Spektraleinheit zeitversetzt spektral zerlegt — in Form von Spektrallinien oder Molekülbändern von einer Detektoreinheit erfaßt wird und aus den Strahlungsintensitäten ausgewählter Elemente/Moleküle anhand zahlenmäßiger Verhältniswerte die zugehörigen Konzentrationswerte ermittelt werden, dadurch gekennzeichnet,

— daß die Oberfläche durch eine Relativbewegung zwischen ihr und dem Endbereich des in zeitlichen Abständen kurzzeitig ausgelösten Laserstrahls in Rasterflächen unterteilt wird, in denen jeweils ein vom Laserstrahl-Brennfleck gebildeter Meßpunkt liegt;

— daß das im Meßpunkt erzeugte Plasma jeweils vor Auslösen des nächsten Laserpulses ausgewertet wird und die sich ergebenden Konzentrationswerte gespeichert werden;

— daß jeweils aus den Konzentrationswerten, die mehreren nacheinander überprüften Meßpunkten zugeordnet sind, der Konzentrationswerte-Verlauf zumindest über einen Teil der Oberfläche ermittelt wird und

— daß die Überprüfung der Meßpunkte in zumindest zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Abstufungen derart ausgeführt wird, daß auf einen gleichgroß bemessenen Teil der Oberfläche während eines Zeitabschnitts eine wesentlich größere Anzahl Meßpunkte entfällt als während eines anderen Zeitabschnitts.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche während der Meßvorgänge in Richtung ihrer Längserstreckung bewegt und der Endbereich der gedachten Laserstrahlachse in der Weise verschoben wird, daß der Laserstrahl-Brennfleck bezüglich der Oberfläche eine Querbewegung ausführt.

3. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Endbereich der gedachten Laserstrahlachse durch Schwenken eines Umlenkspiegels bezüglich der Oberfläche verschoben wird.

4. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Verschiebung des Endbereichs der gedachten Laserstrahlachse und/oder Auslösefrequenz des Laserpulses, die dazu führt, daß jedem Meßpunkt jeweils während eines Zeitabschnitts entweder zu-

mindest im Rahmen einer Grobüberprüfung eine Rasterfläche in der Größenordnung von zumindest mehreren Quadratzentimetern oder im Rahmen einer Feinstüberprüfung von allenfalls wenigen Quadratmillimetern zugeordnet ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Rasterflächen während der Grobüberprüfung höchstens  $10 \times 10$  Quadratzentimeter und während der Feinstüberprüfung höchstens  $3 \times 3$  Quadratmillimeter betragen.

6. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß jedem Meßpunkt während zumindest eines Zeitabschnitts im Rahmen einer Feinüberprüfung eine Rasterfläche zugeordnet ist, deren Größe zwischen derjenigen bei der Grob- und Feinstüberprüfung liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Rasterflächen während der Feinüberprüfung höchstens  $3 \times 3$  Quadratzentimeter beträgt.

8. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Grobüberprüfung allenfalls wenige Male von einer Feinst- und/oder Feinüberprüfung unterbrochen wird.

9. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der während eines vorgegebenen Zeitabschnitts ermittelte Verlauf der Konzentrationswerte durch Vergleich daraufhin überprüft wird, ob er innerhalb der durch einen Soll-Verlauf der Konzentrationswerte vorgegebenen Grenzwerte liegt.

10. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Endbereich der gedachten Laserstrahlachse schrittweise verschoben wird.

11. Vorrichtung zur Bestimmung von Materialeigenschaften polymerer Werkstoffe, mit einer gepulsten Lasereinheit zur Erzeugung eines kurzzeitig aufrechterhaltenen Laserstrahls, einer in dessen Achse liegenden ersten optischen Baugruppe bestehend aus einer Linsenordnung, einem Strahlteiler zur Rückführung der Strahlung des im Laserstrahl-Brennfleck erzeugten Plasmas und einem Umlenkspiegel für die Ausrichtung des Endbereichs des Laserstrahls bezüglich der Oberfläche sowie für die Rückführung der Plasmastrahlung in den Bereich des Strahlteilers, mit einer zweiten optischen Baugruppe mit einem auf den Strahlteiler ausgerichteten Spiegel und einer diesem nachgeschalteten Linsenordnung, über welche die mittels des Strahlteilers umgelenkte Plasmastrahlung einem Spektrographen nebst Detektoreinheit zur Erfassung der Strahlungsbestandteile zuführbar ist, und mit einem mit der Detektoreinheit verknüpften, als Auswertung dienenden Rechner, zur Durchführung des Verfahrens nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

— daß der Endbereich (4a) der gedachten Laserstrahlachse (4d) bezüglich der in Richtung ihrer Längserstreckung antreibbaren Oberfläche (1a) derart verschiebbar ist, daß diese über jeweils einen zugehörigen, vom Laserstrahl-Brennfleck gebildeten Meßpunkt (4b) in nebeneinanderliegende Rasterflächen unterteilt wird;

— daß die Pulsfrequenz der Lasereinheit (13) und/oder Verschiebung des Meßpunktes (4b)

derart veränderbar ist bzw. sind, daß einerseits das im Meßpunkt erzeugte Plasma (4c) vor Auslösen des nächsten Laserpulses (4) ausgewertet wird und die sich ergebenden Konzentrationswerte im Rechner (13) gespeichert werden und daß andererseits die Anzahl der auf einen Oberflächenteil entfallenden Meßpunkte (4b) in mehreren Abstufungen einstellbar ist, und

– daß mittels des Rechners (13) aus den Konzentrationswerten, die mehreren nebeneinanderliegenden Rasterflächen zugeordnet sind, der Konzentrationswerte-Verlauf über zumindest einen Teil der Oberfläche (1a) ermittelbar ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die einen Soll-Verlauf beschreibenden Konzentrationswerte im Rechner (13) gespeichert sind und durch Vergleich mit dem ermittelten Verlauf der Konzentrationswerte feststellbar ist, ob dieser mit dem Soll-Verlauf übereinstimmt.

13. Vorrichtung nach zumindest einem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die erste optische Baugruppe (15) sowie der Spiegel (20) und zumindest ein Teil der Linsenordnung (21) der zweiten optischen Baugruppe (19) gemeinsam in einem Gehäuse (22) angeordnet sind, welches auf der der Lasereinheit (13), dem Spektrographen (10) und der Oberfläche (1a) zugewandten Seite Öffnungen (22a, b bzw. c) aufweist und parallel zur Oberfläche (1a) zumindest quer zu deren Längserstreckung hin- und herverfahrbar ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Gehäuse (22) zumindest während des Meßvorgangs mit unter geringem Überdruck stehendem Inertgas gefüllt ist.

15. Vorrichtung nach zumindest einem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnung (22c) für den Laserstrahl (4) und die vom Plasma erzeugte Strahlung (9) der Oberfläche (1a) in geringer Entfernung gegenüberliegt.

16. Vorrichtung nach zumindest einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Lasereinheit (5), der Spektrograph (10) und die diesem benachbarte Fokussierlinse (23) der zweiten optischen Baugruppe (19) bezüglich des Gehäuses (22) ortsfest angeordnet sind.

17. Vorrichtung nach zumindest einem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Umlenkspiegel (7) um eine Schwenkachse (7a) hin- und herbewegbar ist, die parallel zur Längserstreckung der Oberfläche (1a) ausgerichtet und bezüglich des Strahlteilers (17) ortsfest gehalten ist.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Linsenordnung (16) der ersten optischen Baugruppe (15) hinsichtlich ihrer Lage selbsttätig an die sich mit der Umlenkspiegel-Bewegung ändernden geometrischen Verhältnisse anpaßbar ist.

19. Vorrichtung nach zumindest einem der Ansprüche 17 und 18, gekennzeichnet durch eine Inertgaszuführung (24), mittels welcher an der Oberfläche (1a) zumindest im Bereich des Laserstrahl-Brennflecks (4b) ein die Umgebungsluft verdrängender Gasvorhang (26) herstellbar ist.



— Leerseite —

FIG. 1

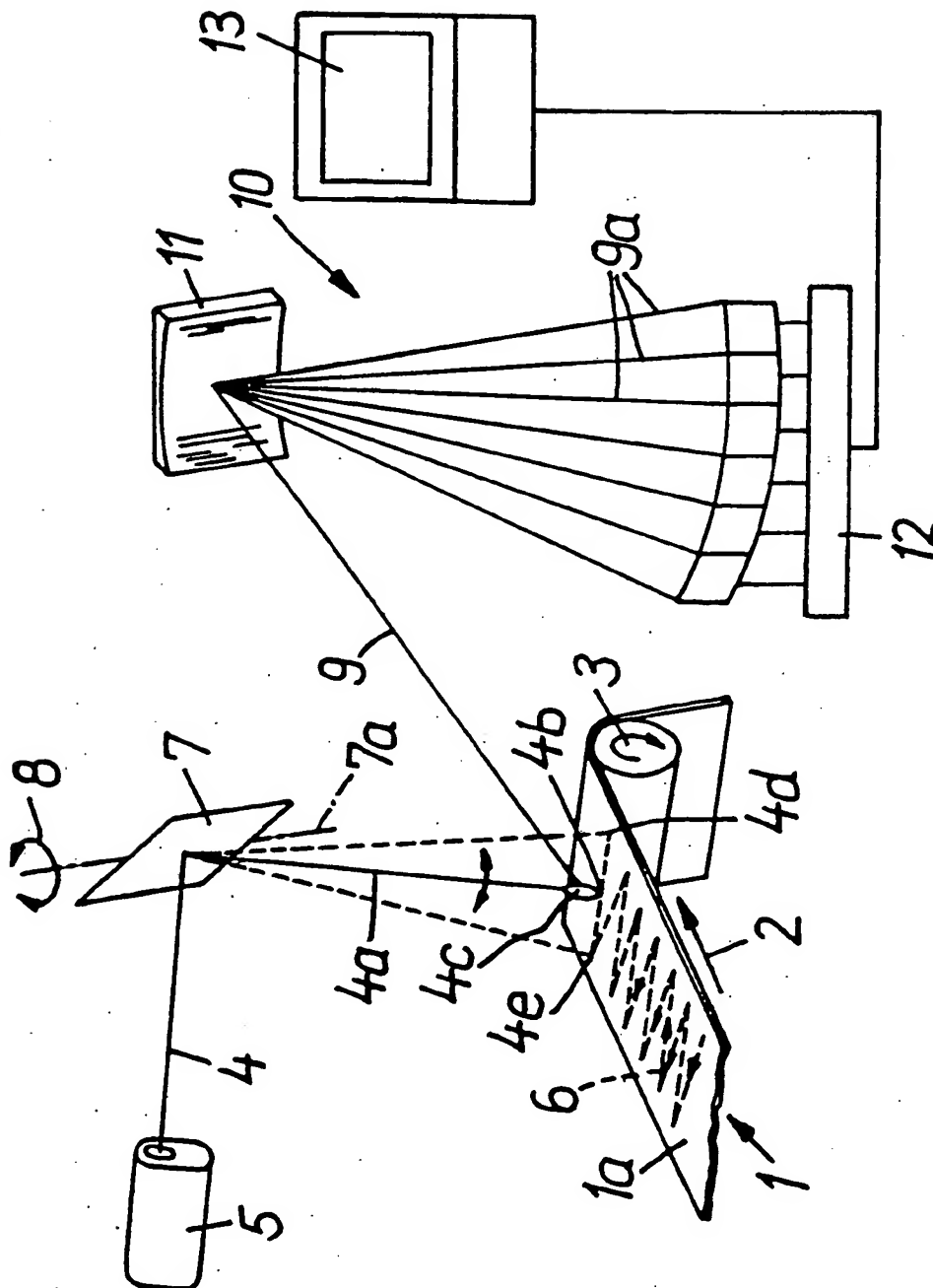


FIG. 2

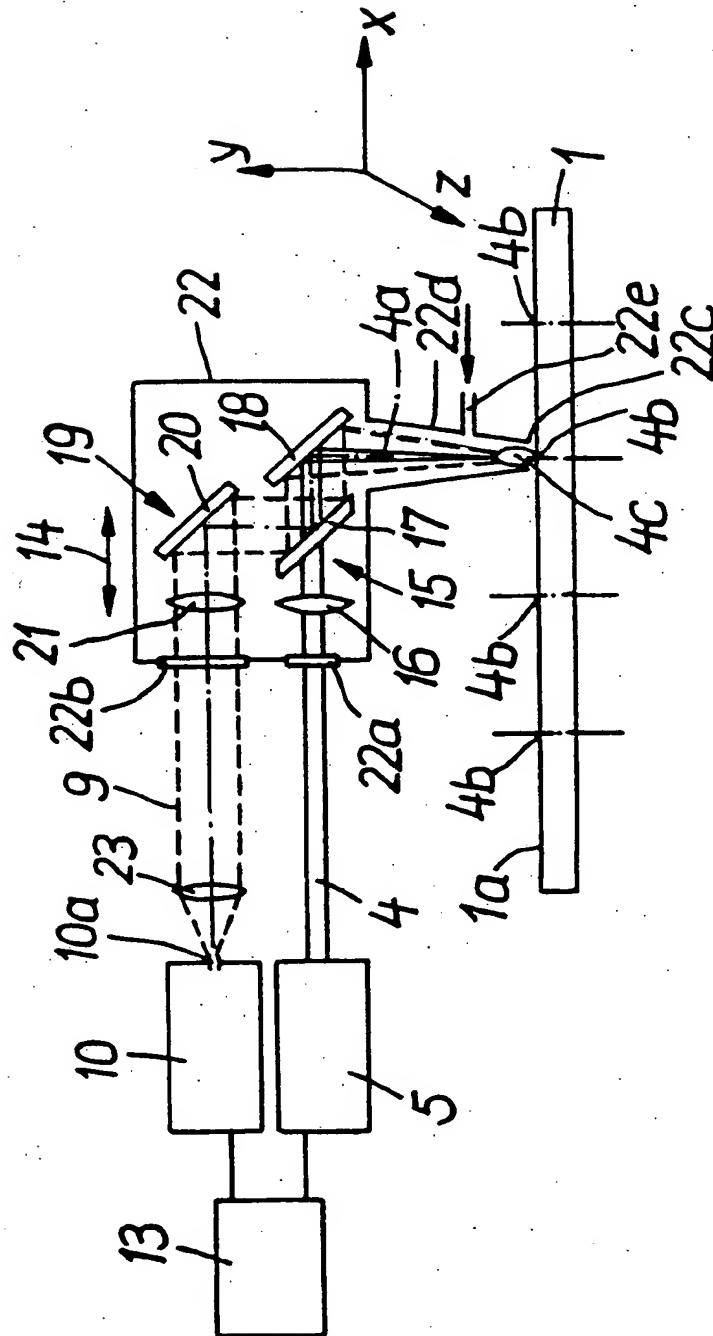


FIG. 3

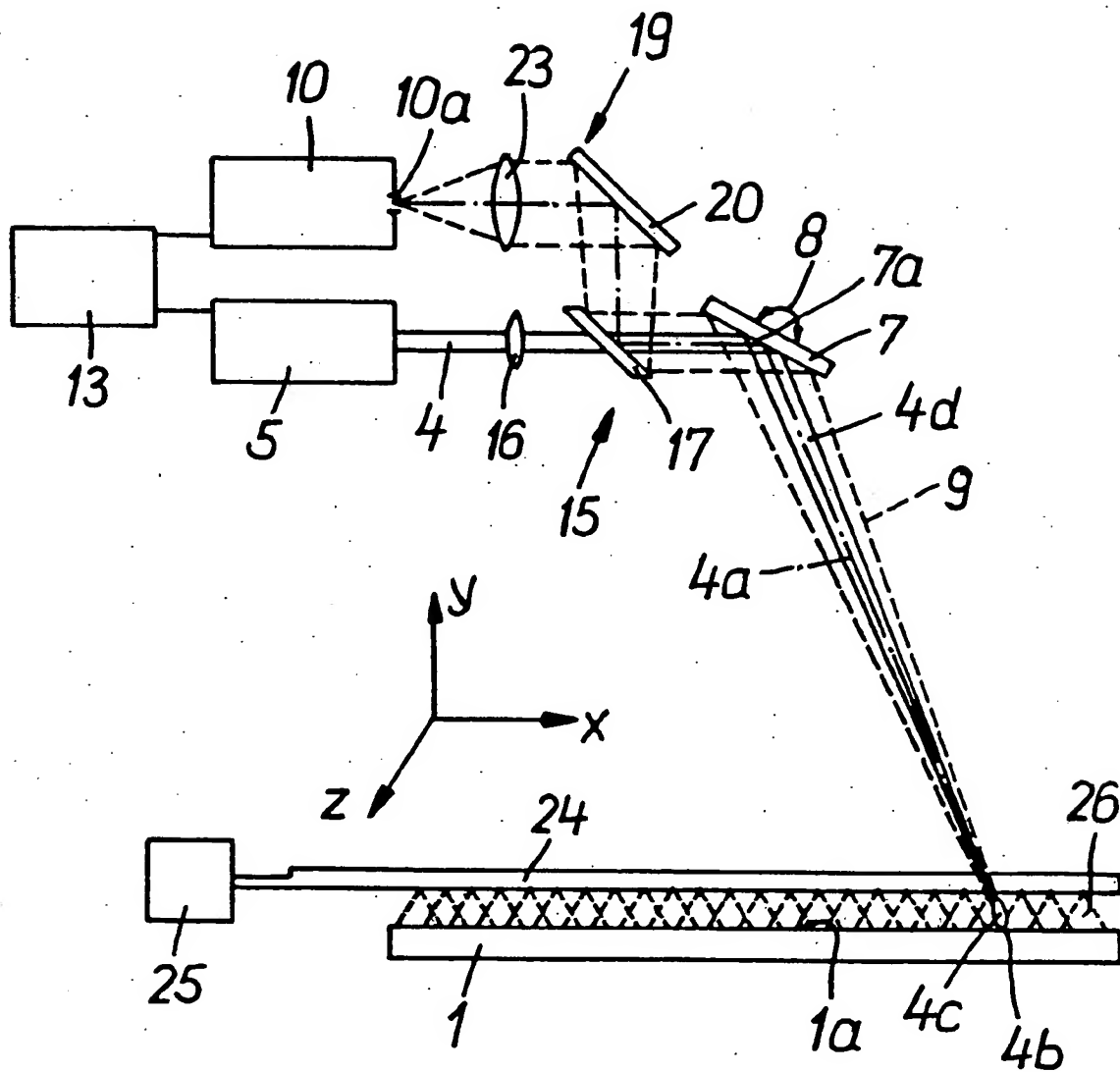


FIG. 4

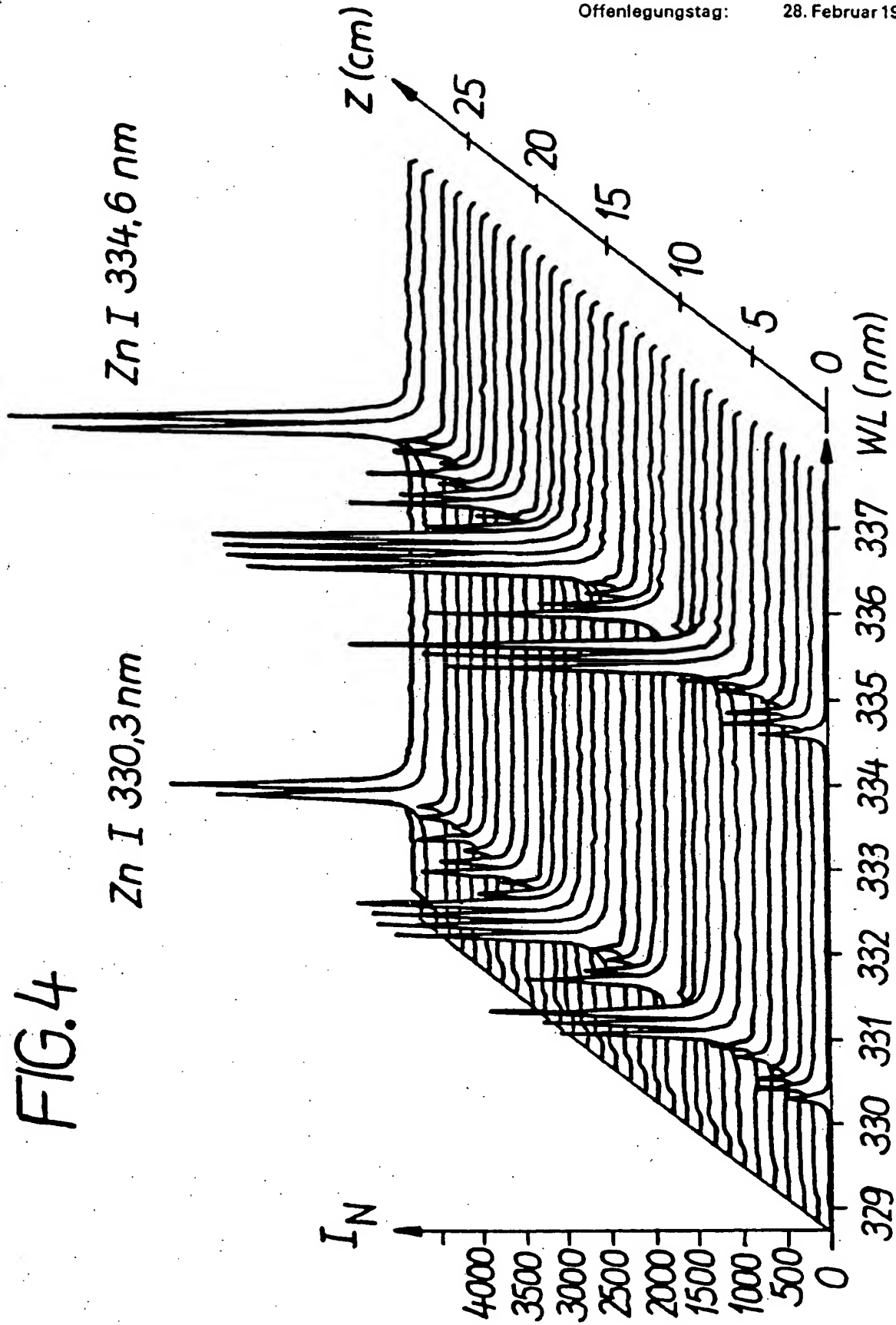


FIG. 5

